

⑥ 日本国特許庁(JP) ⑨ 特許出願公開

⑩ 公開特許公報(A) 平4-88056

⑤ Int. Cl.⁷ 分類記号 行内整理番号 ④ 公開 平成4年(1992)3月19日C 08 L 71/12 9167-4J
B 32 B 15/06 7148-4F
C 08 K 27/28 6122-4F
// C 08 F 299/02 MRS 6917-4J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全25頁)

④ 発明の名称 新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物並びにこれを用いた複合材料および積層体

② 特 願 平2-201205

③ 出 願 平2(1990)7月31日

④ 発 明 者 片 寄 照 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社 式会社内

④ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

④ 代 理 人 弁理士 野崎 誠也

明 細 書

1. 発明の名称

新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物並びにこれを用いた複合材料および積層体

2. 特許請求の範囲

1) (a) 下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と、

平均置換率 =
$$\frac{\text{アルケニル基及び/またはアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

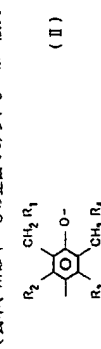
(b) トリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレート

・と含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基準として (a)成分が39~40重量%、(b)成分が2~60重量%である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

分が2~60重量%である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

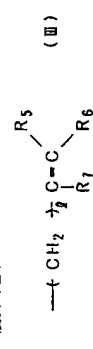
Q'—t J'—H) ⁿ (I)

(式中、mは1~6の整数であり、J'は一般式

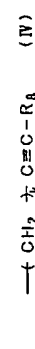


(ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、

一般式(III)



(IV)式中R₅は5~20の整数、R₆、R₇、R₈およびR₉は各々独立に水素原子またはメチル基)で表わされるアルケニル基、または一般式(IV)



(IV)式中R₅は5~20の整数、R₆は水素原子またはメチル基またはエチル基である)で表わされるアルケニル基であり、R₁~R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁~R₄は同一でも異なっているもの。

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2~6のときQ'は分子中に2~6個のフェニル性水素基を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2~6個のフェニル性水素基の置換Qおよび/または、アルケニル基および/またはアルキニル基で置換されたQを表わし、Q'は結合した2~6個のポリフェニレンエーテル単位間においても異なっているもの。

2) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が0.5モル%以上50モル%以下である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

3) クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル

樹脂組成物。

クロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量に基づき、抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートを含むことを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。



(ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、

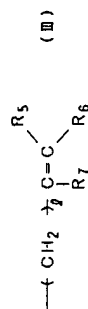
一般式(III)

樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解がスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェニル、②2,6-ジメチルフェニル、③2,4-ジメチルフェニル、④2,4,6-トリメチルフェニル、および⑤トリアリルインシアスレートおよび/またはトリアリルシアスレートが熱分解性生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不斉式を満たし、

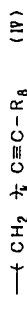
$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4) + (5)} \times 100 \leq 40 \quad \text{(5)}$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解がスクロマトグラムのピーク面積を占める割合である。)

- 4 -



(IV)式中R₅は5~20の整数、R₆、R₇、R₈およびR₉は各々独立に水素原子またはメチル基)で表わされるアルケニル基、または一般式(IV)



(IV)式中R₅は5~20の整数、R₆は水素原子またはメチル基またはエチル基である)で表わされるアルケニル基であり、R₁~R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁~R₄は同一でも異なっているもの。

4) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)下記一般式(I)から実質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義さ

- 5 -

- 2 -

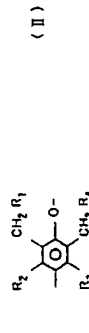
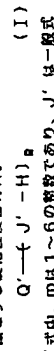
- 1 -

れるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が 0.1モル%以上 100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率=

$$\frac{\text{アルケニル基及び/又はアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとを含有しており、(a) と (b) との和を基準として (a) 成分が 98~40重量%、(b) 成分が 2~60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料。



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アルケニル基またはアルキニル基

- 7 -

非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,8-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40 \quad (5)$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラフのピーク面積を表わす。)

かつ硬化性複合材料をクロホルムにより 23℃で

- 9 -

であり、R₁~R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なるいてもよい。)

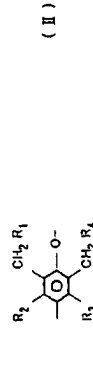
で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、m が 1 のとき Q' は水素原子を表わし、m が 2~6 のとき Q' は一分子中に 2~6 個のフェニル性水酸基をもち、フェニール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する 2~6 置換性フェニール化合物の残基 Q および/または、アルケニル基および/またはアルキニル基で置換された Q を表わし、Q' と結合した 2~6 のポリフェニレンエーテル単位間においても異なっているもよい。)

5) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が 0.5 モル%以上 50 モル%以下である請求項 4 記載の硬化性複合材料。

6) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化複合材料であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロホルム

- 8 -

12時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の置換率を算出する。硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として 0.01 重量% 以上 50 重量% 以下であり、かつクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする硬化複合材料。



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アルケニル基またはアルキニル基であり、R₁~R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なるてもよい。)

7) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが複合された硬化複合材料と金属箔とから成る

- 10 -

樹脂体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,8-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40 \quad (5)$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラフのピーク面積を表わす。)

- 11 -

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

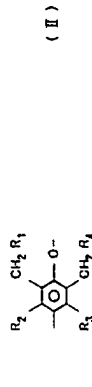
本発明は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物、および該樹脂組成物を硬化して得られる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。さらに本発明は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料、および硬化性複合材料を硬化して得られる硬化複合材料、並びに該硬化複合材料と金属箔とから成る樹脂体に関する。

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への傾向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来のフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした剛性樹脂板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での降

- 13 -

かつ該樹脂体とクロホルムにより 23℃で 12 時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の置換率を算出する。硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として 0.01 重量% 以上 50 重量% 以下であり、かつクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルインシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする樹脂体。



(ここで、R₁、R₂、R₃ および R₄ は各々独立に水素原子、アルケニル基またはアルキニル基であり、R₁~R₄ の少なくとも 1 つは水素以外であり、かつ R₁~R₄ は同一でも異なるてもよい。)

- 12 -

電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目を受け開張り積層板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハング耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とはいえない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回着物として形成された結晶の剝離を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて弱く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエー

- 14 -

これはポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性（低誘電率、低誘電正接）を損うだけでなく、耐熱性、耐腐蝕性の低下にもつながる。またこの硬化体の引張り強度は、実施例7に示されるように28kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言い難い。

一方米国特許第4834742号には、ビニル基置換ポリフェニレンエーテルが開示されている。これは、2,6-ジメチルフェニールの置換体を用いて該置換体のメチル基をビニル基に変換するか、またはフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によっても得られるものである。すなわち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素原子とエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可塑性に不足し、極めて脆い材料となって実用に耐えない。またこのポリマーは炭化反応性が低く、炭化に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

以上のような問題を解決するため、本発明者

- 16 -

(問題を解決するための手段)

本発明者らは上述のような問題を解決し、構造材料として好適な材料を得るべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる5つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、
(a) 下記一般式(Ⅰ)から変質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と、
平均置換率＝
$$\frac{\text{アルケニル基及び/又はアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルインジシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート

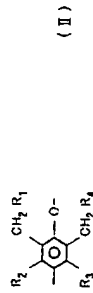
とを含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基準として (a)成分が98～40重量%、(b)成分が2～60重量%であることを特徴とし、かつ前記一般式(Ⅰ)から変質的に構成

- 17 -

分が2～60重量%である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供す。

(Ⅰ)
$$Q'-(J'-H)_m$$

(式中、mは1～6の整数であり、J'は一般式



(ここで、R₁、R₂、R₃およびR₄は各々独立に水素原子、前記のアルケニル基またはアルキニル基であり、R₁～R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁～R₄は同一でも異なるいてもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2～6のときQ'はフェニル基中2～6個のフェニル性炭素を持ち、フェニル性炭素のオルト位およびパラ位に環合不活性な置換基を有する2～6置換性フェニル化合物の残基Qおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤のビニル置換率が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4) + (5)} \times$$

$$100 \leq 40$$

- 20 -

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロロホルムにより23℃で12時間処理したときのクロロホルム抽出率から決定されるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式(Ⅱ)で表わされる単位および、トリアリルインジシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基準として (a)成分が98～40重量%、(b)成分が2～60重量%であることを特徴とし、かつ前記一般式(Ⅰ)から変質的に構成

- 21 -

テルの環中に炭素性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は知られていない。

Kuritan社は、硬化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールの置換体をJournal of Polymer Science誌、第49巻、267頁(1961)に開示している。しかしながら、これらの置換体では低分子固体のみしか得られず、しかも得られたポリマーを空気中に放置すると、2、3週間程度で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281093号および同3422062号には、2,6-ジメチルフェニールと2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの共置換体が開示されている。この共置換体は、分子鎖は高いものの溶融温度が硬化温度よりも高いため熱成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第3422062号においては多量の可塑剤の使用が試みられているが、

- 15 -

らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三置換合あるいは二置換合を含むポリフェニレンエーテルを提示し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた耐電特性を持つことを見出した(特開第62-224146号、同62-224147号、同62-269459号、同62-269460号、同63-271983号を参照)。

しかしながらこれらの硬化体は、トリクロロエチレンで煮沸すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、プリント基板材料として使用するにはなお耐腐蝕性の改善が十分であるという問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は以上の事項に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性を保持しつつ、耐腐蝕性及び機械特性のより一層改善された新規な硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を提供しようとするものである。

- 17 -

び/または、アルケニル基および/またはアルキニル基で置換されたQを表わし、Q'は結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なっているてもよい。)

本発明の第2は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルインジシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤のビニル置換率が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4) + (5)} \times$$

$$100 \leq 40$$

- 20 -

される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と、
平均置換率＝
$$\frac{\text{アルケニル基及び/又はアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルインジシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとを含有しており、(a)と(b)の和を基準として (a)成分が98～40重量%、(b)成分が2～60重量%であることを特徴とする硬化性複合材料を提供する。

本発明の第4は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との和を基準として (a)成分が98～40重量%、(b)成分が2～60重量%であることを特徴とし、かつ前記一般式(Ⅰ)から変質的に構成

- 22 -

ガスクロマトグラフィーによる分析で、②-メチルフェニール、②,6-ジメチルフェニール、②,4-ジメチルフェニール、②,4,6-トリメチルフェニール、および④トリアリルシアヌレートおよび⑤トリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ炭酸化複合材料をクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が炭酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01質量%以上5質量%以下であり、かつ

$$0.05 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および (5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を表わす。)

かつ炭酸塩体とクロロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が炭酸化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01質量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が前記一般式(II)で表わされる単位およびトリアリルシアヌレートおよび⑤またはトリアリルシアヌレートを含有することを特徴とする炭酸塩体を提供する。

以上の5つの発明について以下に詳しく説明する。

かつ該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位およびトリアリルシアヌレートおよび⑤またはトリアリルシアヌレートを含有することを特徴とする炭酸化複合材料を提供する。

炭酸塩に本発明の第1は、炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが重合された炭酸化複合材料と金属箔とからなる炭酸塩体であって、該炭化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で②-メチルフェニール、②,6-ジメチルフェニール、②,4-ジメチルフェニール、②,4,6-トリメチルフェニール、および④トリアリルシアヌレートおよび⑤またはトリアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①～⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

本発明の第1である炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (a) 成分として用いられる炭化性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式(I)から変質的に構成されるアルケニル基および/またはアルキニル基で置換されたポリフェニレンエーテルであって、次式で定義されるアルケニル基および/またはアルキニル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下のものを示す。

$$\text{平均置換率} = \frac{\text{アルケニル基及び/又はアルキニル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

$$Q' \rightarrow \{ J' - H \}_n \quad (I)$$

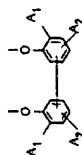
式中mは1～6の整数、J'は前記一般式(II)で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル単位であり、mが1のときQ'は水素原子を表わし、mが2以上のときは、Q'はQおよび/または前記一般式(III)のアルケニル基および/または前記一般式(IV)のアルキニル基で置換されたQを表わし、Qは1分子中に2～6個のフェニル基

水酸基を有し、フェニル性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する芳香族性フェニル化合物の置換基を表わし、各ポリフェニレンエーテル樹脂は同じでも異なるものでよい。

アルケニル基(III)の具体的な例としては、ヘプタニル、オクタニル、デセニル、ドデセニル等が挙げられる。

またアルキニル基(IV)の具体的な例としては、ヘプタニル、オクタニル、ドデセニル等が挙げられる。Qの具体的な例としては、次の4種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。

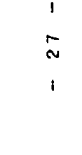
(V-a)



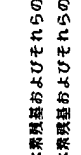
(V-b)



(V-c)

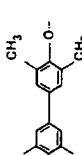


(V-d)

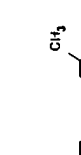


炭酸化水素置換基およびそれらの置換基、芳香族炭酸化水素置換基およびそれらの置換基、アルケニル基およびそれらの置換基、アルキニル基およびそれらの置換基、カルボニル基を表わし、A1とA2とY、A2とZの結合位置はすべてフェニル性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、pは0～4、qは2～6の整数を表わす。)

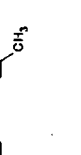
(V-e)



(V-f)

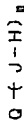


(V-g)



同269459号、同269460号に開示された方法を挙げることができる。

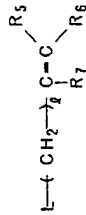
すなわち、第1の方法として、一般式



(式中、mは1~6の整数、Jは次の一般式で表わされる単位からなるポリフェニレンエーテル鎖であり、



mが1のときQは水素原子を被わし、mが2以上のときQは前記一般式(V-a)~(V-d)の多官能性フェノール化合物の残基を表わす。)で表わされるポリフェニレンエーテルを有鎖金属でメタル化する工程、および一般式



- 32 -

(ここでR₉、R₁₀、R₁₁およびR₁₂は各々独立に水素原子、一般式

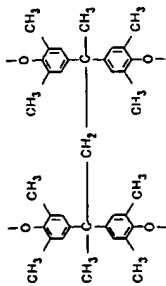


(kは5~20の整数、R₈は水素原子、メチル基またはエチル基)で表わされるアルケニル基を表わす。)

各ポリフェニレンエーテル鎖は同一でも異なっているもよく、R₉、R₁₀、R₁₁およびR₁₂の少なくとも一つは水素以外であり、R₁~R₁₂は同一でも異なっているもよい。

またmが1のときQは水素原子を表わし、mが2以上のときQは前記一般式(V-a)~(V-d)の多官能性フェノール化合物の残基Qおよび/または上記アルケニル基(VI)で置換されたQを表わす。)から表裏的に構成されるアルケニル基の二重結合にハロゲン付加させる工程および/または金属アミドで脱ハロゲン化水素させる工程より成る方法を取ることができ。

- 34 -



写がある。

一般式(I)のポリフェニレンエーテル鎖の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)がアルケニル基および/またはアルケニル基で置換された鎖、2,6-ジメチルフェノールをQ-J-H) (mは1~6の整数)の存在下で置換して得られた鎖がアルケニル基および/またはアルケニル基で置換された鎖を取ることができ。

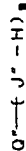
一般式(I)のポリフェニレンエーテル鎖を製造する方法としては、特に制限されるものではないが、例えば特開昭62-224146号、同224147号、

- 31 -

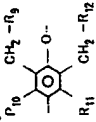
(式中、jは1~4の整数を示し、lは整数または負数またはゼロを表わし、R₅、R₆およびR₇は各々独立に水素原子またはメチル基を表わす。)で表わされるアルケニルハライドおよび/または一般式



(式中、kは1~4の整数を示し、lは整数または負数またはゼロを表わし、R₈は水素原子またはメチル基またはエチル基を表わす。)で表わされるアルケニルハライドで置換反応する工程より成る方法を取ることができ。また第2の製造方法として、一般式

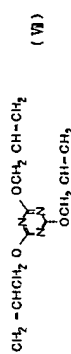
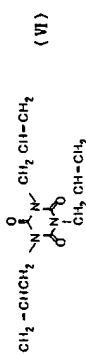


(式中、mは1~6の整数、Jは次の一般式で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル鎖である。



- 33 -

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、次の構造式で表される3官能性モノマーである。



本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレート(VI)およびトリアリルシアヌレート(VII)はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。

- 36 -

硬化、ガラスペース、ガラス中空型などを挙げることができる。また添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などを配合することができる。

またこの樹脂組成物は、後述するように熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。開始剤の好ましい量は、(a)成分と(b)成分の和100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であり、より好ましくは0.1~5重量部の範囲である。開始剤が0.1重量部未満では硬化が十分行なわれず、耐薬品性を越えなくなるので好ましくない。逆に10重量部を越え、開始剤が残存して耐薬品性を低下させたり脆い材料となるため好ましくない。ラジカル開始剤の代表的な例を挙げると、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキシン-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、

- 38 -

一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の分子鎖については特に制限されず、低分子固体から高分子固体まで使用できるが、特に30℃、0.5 g/4lのクロロホルム溶液で測定した粘度数η_{sp}/Cが0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の樹脂組成物を得るにあたっては、一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアルケニル基および/またはアルケニル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲にあることが好ましく、より好適には0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。ここで言う平均置換率とは、フェニル基の全モル数に対するアルケニル基および/またはアルケニル基の全モル数の比として定義され、最大で400モル%である。平均置換率が0.1モル%を下まわると微細なキヤステイニング法による成膜性が低下したり、硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくない。また100モル%を越えると硬化後に非常に脆くなるのでやはり好ましくない。

- 35 -

上記の2つの成分の配合割合は、両者の和を基準として(a)成分が98~40重量%、(b)成分が2~60重量%の範囲が好適である。(b)成分が2重量部未満では耐薬品性の改善が不十分であり好ましくない。逆に60重量部を越えると耐電特性が低下し、また硬化後に非常に脆い材料となるので好ましくない。さらに硬化後のキヤステイニング法で成膜したり、本発明の第3として述べるように基材と複合化したりすると、脆くかつ表面のべたついた材料となるので好ましくない。

上記の(a)、(b)2つの成分より本発明の第1の樹脂組成物を得る方法は特に限定されないが、通常の溶剤アレンドまたは溶剤混合の方法による。この際、これらの成分の他にその用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を異ならない範囲の他の充填材や添加剤を配合することができ、充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、

- 37 -

られる。これらの層中に溶かし分岐させた
りした上記の樹脂組成物をキャストイング法によ
りフィルム状に成形することができる。

このようなキャストイング法以外の成形方法
としては通常の加熱溶融による方法が挙げられ、
インジェクション成形、トランスファー成形、押
出成形、プレス成形等の方法が利用される。加熱
溶融の際の温度は、樹脂組成物のガラス転移温
度以上硬化開始温度以下の範囲で選ばれる。一般
式(1)で表わされる硬化性ポリフェニレンエー
テルの樹脂の割合、アルキニル基および/または
アルキニル基の効果により、これらの官能基を持
たないポリフェニレンエーテルと比較してガラス
転移温度が約120℃〜約210℃と大抵高く、熱成
形に有利である。さらには本発明の樹脂組成物に
おいては、トリアリルシロキシアスレートおよび/
またはトリアリルシロキシアスレートが可塑剤としての
効果も発現するため、ガラス転移温度は40〜180
℃の範囲となり、低温においても顕著な流動性が
認められ、熱成形に一段有利となっている。

ス転移温度が低く流動性に優れるため、熱成形が
行いやすい点にある。

次に本発明の第2である硬化性ポリフェニレン
エーテル樹脂組成物について説明する。この硬化
性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の
第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル
樹脂組成物を加熱等の方法により硬化すること
によって得られるものである。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がポ
リフェニレンエーテルおよび、トリアリルシロ
キシアスレートおよび/またはトリアリルシロ
キシアスレートから成る組成物を硬化させたものであろう
ことについては、例えばIRスペクトル法、固体
の高分辨核磁気共鳴(以下NMRと略称する)
スペクトル法(いわゆるCP-MAS)、熱分解
ガスクロマトグラフ法等の分析手法により実証
することができ。特に熱分解ガスクロマトグラ
フィーは非常に有効な解析手段であり、ポリフェ
ニレンエーテルを用いた類似の硬化性樹脂の区別も
容易に行える。

ジ-*tert*-ブチルパーオキシリド、*tert*-ブチルグミ
ルパーオキシリド、 α 、 α' -ビス(1-ブチル
パーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2,5-
ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキ
サン、ジメチルパーオキシリド、ジ-*tert*-ブチル
パーオキシイソブチラール、*tert*-ブチルパーオキ
シベンゾエーテル、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)
シブタン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)
オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ペンゾイル
パーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)
パーオキシリド、トリメチルシリルトリアニル
シリルパーオキシなどの過酸化化合物があるがこれ
らに限定されない。また過酸化化合物ではないが、
2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル
開始剤として利用できる。

上記の成分を溶液混合する際用いられる溶媒と
しては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリク
ロエチレンなどのハロゲン置換炭化水素やベン
ゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素
などのうちから選んだ単独または混合溶媒が挙げ
られる。

本発明の樹脂組成物を硬化させる方法は任意で
あり、熱、光、電子線等による方法を採用するこ
とができる。加熱による場合特に限定するもので
はないが、温度は100℃〜350℃、より好ましく
は150℃〜300℃の範囲であり、開始時の分解温
度に応じて選ばれる。また時間は1分〜5時間程
度、より好ましくは1分〜3時間である。この硬
化反応の程度は示差走査熱量計や示差熱分析(以下
DSCと略称する)スペクトル法により検出するこ
とが可能である。

以上述べた本発明の第1である硬化性ポリ
フェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめ
ると、まず第1にキャストイング法による成形性
に優れている点にある。通常のポリフェニレンエー
テルでは溶解性樹脂がほとんど認められないの
に対し、本発明の樹脂組成物では平滑で表面にべた
つきのないフィルムが得られ、取り扱いが容易で
ある。第2の特徴は好適な安定性による点であり、
溶液またはフィルム状でゲル化することなく長
期間保存可能である。そして第3の特徴は、ガラ

されている。

本発明の第1として説明した硬化性ポリフェニ
レンエーテル樹脂組成物中のトリアリルシロキシ
アスレートおよび/またはトリアリルシロキシアスレ
ートの占める割合が大きくなると、それに対応して
①〜④の生成量が増える⑤の生成量が減少する。先
の不等式で計算される値が0.05未満の場合には、
トリアリルシロキシアスレートおよび/またはトリ
アリルシロキシアスレートの量が不足し、耐薬品性の
改善が不十分となると好ましくない。逆に不等式
の値が40を超えると、耐熱特性が低下したり脆い
材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフ法に用いられ
る熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限
定されるものではなく、加熱フィラメント法、加
熱炉法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あ
らゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法
(キュービコントパイロライザー)は非常に速
速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確
で再現性があるため本発明に最適である。

炭酸イオン化型検出器(FID)であり、質量分
析装置(MS)と接続して熱分解GC/MSとして
利用することも可能である。また定性を目的とし
てフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代
りに用いることもできる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成
物の製造を解析する手法として熱分解ガスクロマ
トグラフ法と並んで有効な方法は、クロロホル
ム抽出物の解析である。本発明の硬化性ポリフェ
ニレンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非抽出
性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽
出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから
成っており、このうちクロロホルム抽出性ポリ
フェニレンエーテル樹脂組成物の量はクロロホル
ム抽出率より決定できる。ここで言うクロロホル
ム抽出率とは、硬化性ポリフェニレンエーテル樹
脂組成物をクロロホルム中に23℃で12時間浸漬し
て得られる値であり、樹脂組成物のクロロホル
ム浸漬前の値を基準として次式に従って計算さ
れる。

すなわち、本発明の硬化性ポリフェニレンエー
ル樹脂組成物を不活性ガス雰囲気下、500℃で
4秒間熱分解すると、①2-メチルフェニール、
②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェ
ニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および
⑤トリアリルシロキシアスレートおよび/またはト
リアリルシロキシアスレートの5種類の化合物は6種類の
特徴的な熱分解生成物が生じ、これ5の生成物
の間に

$$0.05 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

という関係が常に成立する。ここで(1)〜(5)
はそれぞれ熱分解成分①〜⑤に起因する熱分解ガ
スクロマトグラフのピーク面積を表わす。上記の
熱分解生成物のうち①〜④はポリフェニレンエー
テルに起因する生成物であり、その生成機構に
ついては例えば、Journal of Applied Polymer
Science 誌、第22巻、2891頁(1978)に詳細に報告
されている。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、
例えば不活性ガス雰囲気下、500℃で4秒間加熱
すれば本発明を行うにあたっては十分である。不
活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロ
マトグラフのキャリアーガスと共通で利用できる。
熱分解させる際の試料の形状としては、再現性を
良くする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上
述の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分離
できればよく、特に限定されるものではないが、
メキシリコーン系の非極性カラムないしはこれ
と同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使
用できる。カラムの形状としては充填カラムで
あってもキャピラリーカラムであっても良く、特
に後者は分離能力に優れており良好に使用できる。
またカラム強度についても特に限定する趣旨はな
いが、室温付近から毎分10℃ないし20℃ずつ昇温
するのが分析時間が短縮できて有効である。

本発明でガスクロマトグラフの検出器として利
用できるのは、熱伝導度型検出器(TCD)と水

クロロホルム抽出率=

$$\frac{\text{クロロホルム抽出物の重さ} - \text{抽出液の重さ}}{\text{クロロホルム浸漬物の重さ}} \times 100(\%)$$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に5重量%を超えるときは剛薬品性が不十分であり好ましくない。クロロホルムに浸漬させる該硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重クロロホルムを用いて行うこともできるが、この場合抽出物の重クロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその純度を知ることが可能である。本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、前記のアルケニル基またはアルキニル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっているもよい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかった成分が抽出されたものである。しかし該クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしもその硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけでは

樹脂組成物と基材とからなる複合材料である。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、リニアフィニングマツトなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の繊維織物；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙・ガラス繊維紙などの天然セルロース系布などがあり、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の第1に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を複合化する方法としては、該樹脂組成物を前述のハロゲン置換炭化水素や芳香族炭化水素などのうちから選んだ樹脂または混合溶媒に溶解させ、基材に含浸させた後乾燥する方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または塗布によって行なわれる。

- 51 -

を95~100重量%、より好ましくは90~200重量%、さらに好ましくは80~300重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると複合材料の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第3である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優れた機械性、表面の平滑性、べたつき、無気味、優れた耐熱安定性であり、第2に貯蔵安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

次に本発明の第4である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第2として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料であり、特に限定されるものではないが、本発明の第3の硬化性複合材料を加熱処理の方法により硬化することによって得ることができる。例えば該硬化性複合材料を加熱

- 53 -

含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物や温度の異なる複数の溶媒を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂組成に調整することも可能である。

本発明の硬化性複合材料に適した樹脂組成は、本発明の第1の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材、(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂が98~40重量%、(b)成分のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリリスジアヌレートが2~60重量%の割合であり、前述の開始剤がさらに第3の成分として配合してよい。開始剤の好ましい値は本発明の第1と同様で、(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%である。開始剤の他に目的に応じて前述の充填材や添加剤を配合することもできる。

本発明の硬化性複合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分

- 52 -

樹脂を合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。樹脂に關して、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性複合材料と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料および/または硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を組み合わせて新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

樹脂組成と硬化とは、通常熱プレス等を用いつつに行われるが、両者をそれぞれ別個成形してよりよい。すなわち、あらかじめ樹脂成形して未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100~350℃、圧力 0.1~1000kg/cm²、時間 1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度 150~300℃、圧力 1~500kg/cm²、時間 1分~3時間の範囲で行えばよい。

- 54 -

テルのみの硬化体が、トリクロロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外觀の変化が甚だしいのに対し、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外觀の変化も認められなかった。また第2の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた電気特性(低誘電率、低誘電正接)が損われていないことであり、プリント基板等の材料として有用である。さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアルケニル基やアルキニル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

次に本発明の第3である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂

- 50 -

- 47 -

- 49 -

はなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではなく、さらに、(a)成分中のO'で表わされる水素または2置換性フェノール化合物の残基については、抽出物中に残置できてもよく確認できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造特徴の手短としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に¹H-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

以上述べてきた本発明の第2である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1は、その優れた耐薬品性である。トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートを含まないポリフェニレンエー

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚重ね合わせ、真空プレスにより室温から240℃まで加熱圧縮し、240℃で30分間保持後、冷却して厚さ約1mmのシート状硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。いずれの実施例についてもフィルムのガラス転移温度が低く流動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。得られたシート状硬化物の物性を表2にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の測定

シートの一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に23℃で12時間浸漬して、その前後の重さから次式に従って求めた。

$$\frac{\text{クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の重さ} - \text{浸漬後の重さ}}{\text{クロロホルム浸漬前の重さ}} \times 100(\%)$$

- 64 -

により行った。

フェノール類とTAICの熱分解生成比は次式に従って計算した。

$$\frac{\text{フェノール類とTAICの熱分解生成比} - (1) + (2) + (3) + (4)}{(5)} \times 100$$

(式中、(1)は2-メチルフェノールの、(2)は2,6-ジメチルフェノールの、(3)は2,4-ジメチルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチルフェノールの、(5)はTAICのそれぞれピーク面積を表わす。)

3. ガラス転移温度

示差走査熱量計(DSC)により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性
シート状硬化物を約15mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次式から求めた。また外観の变化を肉眼により観察した。

- 66 -

あった。

実施例2、3についても、n-ブチルリチウムと1-ヘブテニルプロピドの量を表2に示すよりアルキル基の平均置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表1に示した組成で樹脂組成物を調製した。実施例1を例にとりてその方法を説明する。

平均置換率10%のアルキル基置換PPPE-1 5.4g、トリアリルイソシアヌレート(以下TAICと略称する。) 0.6g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(日本油脂純製パーオキシ23日) 0.18gをトリクロロエチレン 120mlに溶解して23℃にてキャスティング法により成膜した。このフィルムの厚みは約100μmで、表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れたものであった。

- 63 -

2. フェノール類とTAICの熱分解生成比

シート状硬化物の微粉末を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析することにより求めた。

熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)

日本分析工業 キュリーポイントパイロ

ライザー JHP-3S

オーブン温度 300℃

熱分解条件 500℃, 4秒

(ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A

カラム J & W社 DB-1

0.25mm I.D. × 30m

カラム温度 50℃より10℃/分で昇温

キャリヤーガス He

検出器 FID

ガスクロマトグラフのピークの測定は、市販の試験を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびFT-IRスペクトルを比較することにより

- 65 -

PPPE-C (1190cm⁻¹)

同時に1700cm⁻¹にTAICに起因するカルボニル基の吸収が確認された。

次に硬化物の微粉末を重クロロホルム(CDCI₃)中に23℃で12時間浸漬し、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶液をNMR用サンプル管に移し¹H-NMRを測定したところ、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル類と2種類の二重結合が確認された。このうち一方の二重結合は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアルケン基と化学シフトが5.6~6.0ppmで一致した。もう一方の二重結合はTAICのアルキル基であった。

比較例1~3

表1に示したように、比較例1ではPPPE-1をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例2および3では、PPPE-1に実施例1と同じ方法でヘブテニル基を0.05%導入したものをを用いた。実施例1~3と同じ方法で樹脂組成物の成膜を

- 68 -

試みたが、いずれも面かなひ割れが多数でフィルム状にはならなかった。乾燥温度を23℃→50℃と変更することにより成膜は可能となったが、表面の平滑なフィルムは得られなかった。

このフィルムを用いて実施例1~3と同じ方法で熱硬化と硬化物の物性測定を行った。結果を表2にまとめた。いずれの場合もヘブテニル基の効果は無い。これは不十分のため、実施例と比較して耐トリクロロエチレン性が悪かった。

(以下空白)

- 69 -

実施例 4~6
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な例として表 3 に示す 1-ヘプテニル基置換多官能ポフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
表 3 に示したようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテル樹脂と TAIIC および開始剤として日本油樹脂製パーヘキシン 25B を用い、実施例 1~3 と全く同じ方法で製膜を行った。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で 3 ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物
上で調製したフィルムを用い、実施例 1~3 と同じ方法でプレスした。硬化条件は 200℃×30 分である。硬化物の物性値も実施例 1~3 と同じ方法に基いた。結果を表 4 にまとめた。いずれもプレスの成形性はきわめて良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性との試験特性も優れた値

を示した。
また硬化物の構造を確認するために実施例 1~3 と同様 F T - I R (拡散反射法) および重クロロホルム抽出物の ¹H - NMR を測定した。F T - I R の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 ¹H - NMR の測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAIIC が確認された。

比較例 4, 5
表 3 に示したように、比較例 4 として 1-ヘプテニルの平均置換率が 0.05% のポリフェニレンエーテル (実施例 4 と同じ方法で合成) を用いて実施例 4~6 と同じ操作を行った。しかしながらフィルムは、硬化後の耐トリクロロエチレン性共に良くなかった。

また実施例 5 として、実施例 6 においてプレス条件 320℃、2 時間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化物は、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が 0% であったが、非常に脆く実用に耐えうるものではなかった。

表 3 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

硬化性 P P E の構造	置換基	置換率 (%)	η_{sp}/C	硬化性 P P E	TAIIC 調整量 (重量%)	硬化性	X
	1-ヘプテニル	0.05	0.39	60	40	5	○
		21	0.34				○
		12	0.37				○
		6	0.39				○
比較例 4	比較例 4	0.05	0.39	60	40	5	○
		21	0.34				○
		12	0.37				○
		6	0.39				○

(発明の作用および効果)

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性をまとめると、まず第1にキャスティング法による成形性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成形性がほとんど無いために、トリアリルシシアスレートおよび/またはトリアリルシシアスレートと組合しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはできない。これに対し本発明に用いられるアルケニル基および/またはアルキニル基で置換されたポリフェニレンエーテルでは、それ自体の成形性が極めて優れているために本発明の樹脂組成物に用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のべたつきが無く取り扱い性にも優れていた。次に第2の特性は貯蔵安定性に優れた点であり、溶液またはフィルム状態でゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特性は、ガラス転移温度が低く流動性

- 76 -

レートおよび/またはトリアリルシシアスレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に重合反応に起因する水、ガス等の副生物が生じせず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特長もある。

本発明の第3である硬化性複合材料の特性としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性がそのままではある。すなわち、その第1の特性は優れた成形性、表面の平滑性、べたつきの無い取り扱い性の良さであり、第2に貯蔵安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

本発明の第4である硬化複合材料の特性としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性がそのままではある。すなわち、その第1の特性は優れた耐薬品性であり、第2の特性は優れた耐熱特性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化複合材料は

- 78 -

に特に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアリルシシアスレートおよび/またはトリアリルシシアスレートが可塑剤としての効果を発露するためであり、組成を適度に選ぶことによって80~160℃という低いガラス転移温度が実現できた。

本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアリルシシアスレートおよび/またはトリアリルシシアスレートの効果と、ポリフェニレンエーテルに導入されたアルケニル基および/またはアルキニル基の効果の両方の効果によるものであり、両者のうちどちらか一方の効果だけだとトリクロロエチレン中の薬品に劣るものがあり、両者のうちどちらか一方の効果が欠けるとトリクロロエチレン中の薬品に劣るものがあり、両者のうちどちらか一方の特性はポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性(低誘電率、低誘電正接)が損われていないことである。また、本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアルケニル基やアルキニル基および、トリアリルシシアス

- 77 -

ハンダ耐熱性に優れており、260℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の硬化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れていた。

最後に本発明の第5である樹脂体の特性としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特性および上記本発明第4の硬化複合体の特性がそのままではある。すなわち、その特性の第1は優れた耐薬品性であり、第2は優れた耐電特性であり、第3は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。これに加えて、本発明の樹脂体は金属包との接着性にも優れていた。

以上述べた本発明の特性はいずれも、本発明が低誘電率プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成形性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面銅箔積層板、多層基板用プリプレグ等

- 79 -

表 4 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

硬化温度 (℃)	クロホルム抽出率 (%)	PPE樹脂抽出率 (%)	フェニール類と T A I C の 総分解生成比	ガラス転移温度 (℃)	耐下クロロエチレン性 樹脂増加率 (%)	外観	誘電率 (1MHz)	誘電正接 (1MHz)
実例4	200	3.1	3.1	218	11.0	○	2.6	1.5×10^{-3}
実例5	200	3.8	4.1	206	10.6	○	2.6	1.5×10^{-3}
実例6	200	3.6	4.0	203	11.1	○	2.6	2.0×10^{-3}
比較例4	200	2.9	0.3	204	25.0	×	2.6	1.0×10^{-3}

* ○……劣る、劣るが認められなかった。
×……優れ、劣るが認められなかった。

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接合剤等が挙げられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野崎 誠 也